

процесс осуществить? Известно, что давление насыщенных паров над жидкостью зависит от кривизны поверхности жидкости. Следовательно, давление над большой каплей не будет равно давлению над мелкими каплями. Очевидно, что если мы хотим равновесно изотермически соединить две капли в одну каплю, то процесс нужно проводить при изменяющемся давлении; давление необходимо изменять в соответствии с изменением кривизны поверхности. Если же мы сопоставим большую каплю воды с маленькими каплями при одинаковой температуре и при равном давлении, то тогда плотность воды в большой капле окажется меньше, чем плотность воды в малых каплях. Правда, это изменение плотности очень невелико, но важно, что оно существует. Мы видим, что аддитивность объемов в данном случае оказывается нарушенной.

Еще очевиднее, что существует аналогичное нарушение аддитивности энергии. В случае идеального газа не могло возникнуть сомнения в том, что смешение двух количеств газа, имеющих одинаковые температуру и давление, приводит к системе, энергия которой равна сумме энергий частей. В случае же обратимого слияния двух капель воды энергия убывает на величину энергии исчезнувшей части поверхности. Действительно, ведь для обратимого расчленения капли на части мы должны затратить некоторую работу, и, чтобы температура при этом оставалась неизменной, мы должны одновременно подвести некоторое количество тепла. Таким образом, нарушение аддитивности энергии является несомненным. Оно невелико, поэтому мы можем этим нарушением аддитивности пренебречь, когда рассматриваем обычные системы большой массы, но, обращаясь к термодинамике дисперсных систем, мы указанными обстоятельствами уже пренебрегать не можем.

Здесь следует обратить внимание на принципиальное значение факта нарушения аддитивности термодинамических величин. Мы вправе сказать, что поскольку объем, энергия, энтропия и потенциалы не аддитивны, постольку данное вещество отличается от идеального газа. Это утверждение может показаться парадоксальным, ибо отклонение от аддитивности всегда невелико. Но не следует забывать, что небольшое отклонение от аддитивности накапливается, когда мы производим дробление тела на все меньшие и меньшие части. Возьмем некоторый объем жидкости. Если бы это была не жидкость, а идеальный газ, то, разделив объем газа пополам, мы не затратили бы на это работы, так как нам не пришлось бы преодолевать сил взаимодействия двух полученных частей газа. Продолжая деление газа на все меньшие части, вплоть до отдельных молекул, мы никакой работы на этот процесс не затратили бы и могли бы сказать, что энергия газа в целом равна сумме энергий его молекул. Если же мы берем жидкость и делим ее на две части, мы неизбежно затрачиваем работу против сил поверхностного натяжения. Конечно, эта работа невелика в сравнении с суммарной энергией, но когда каждую из частей мы делим на меньшие части, мы, пропорционально росту поверхности, продолжаем затрачивать все большую работу против сил поверхностного натяжения. В итоге, если дробление довести до отдельных молекул, отклонение от аддитивности энергии в сумме даст энергию взаимодействия молекул жидкости, т. е. как раз ту величину, которая существенно отличает жидкость от идеального газа.

7.14. Обоснование и анализ основного уравнения химической термодинамики

Обратимся к основному уравнению химической термодинамики. Уравнение, о котором будет идти речь, не является каким-то новым уравнением, но представляет собой просто обобщение хорошо известного основного уравнения термодинамики. Это обобщение уже упоминалось в гл. IV, посвящен-

ной термодинамическим величинам и соотношениям между ними (см. стр. 124).

Вспомним, что сообщаемое телу тепло равно сумме прироста внутренней энергии, работы расширения и работы, производимой различными обобщенными силами. К числу обобщенных сил могут быть отнесены также и химические силы; тогда

$$\delta Q = dU + pdv + \sum P_{\text{физ}}dq + \sum P_{\text{хим}}dq + \dots \quad (7.35)$$

За меру химической силы принимают химический потенциал, взятый с обратным знаком $(P_1)_{\text{хим}} = -\mu_1$; роль обобщенной координаты в этом случае играет масса компонента m_1 . Тогда основное уравнение химической термодинамики можно записать следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdv + P_1dq_1 + P_2dq_2 + \dots - (\mu_1dm_1 + \mu_2dm_2 + \dots). \quad (7.36)$$

Выражение, поставленное здесь в скобки, называют химической работой. В связи с такой записью химической работы возникает ряд вопросов, которые следует довольно подробно обсудить.

Первый вопрос: идентичен ли химический потенциал, который мы ввели в основное уравнение термодинамики как величину, численно равную химической силе и обратную ей по знаку, тому химическому потенциалу, который мы определили как производную от полного термодинамического потенциала по массе. Нужно доказать, что производная от полного термодинамического потенциала по массе, взятая при неизменном давлении и при неизменной температуре, если перед этой производной поставить знак минус, действительно играет роль обобщенной химической силы и, будучи умножена на прирост массы компонента, выражает химическую работу. Без такого доказательства вовсе не очевидно, что две величины, введенные нами: химический потенциал как обобщенная сила и химический потенциал по массе как производная от полного термодинамического потенциала по массе, — действительно идентичны.

Второй, не менее существенный вопрос относится к следующему. В общей термодинамике рассматривают процессы, заключающиеся в изменении состояния системы, т. е. в изменении температуры, давления, плотности, концентрации и других параметров, характеризующих состояние системы. В химической же термодинамике у нас возникает необходимость наряду с этим классом процессов рассматривать принципиально другой класс процессов, когда изменяется масса самой системы и изменяется ее состав. Нужно доказать, что основное уравнение термодинамики справедливо в своем обычном начертании для обоих классов процессов, т. е. не только для процессов изменения состояния, но и для процессов изменения состава и массы системы.

Третий вопрос заключается в следующем. Как известно, понятия компонента и независимого компонента — это разные понятия. Под первым подразумевают любое вещество, входящее в состав системы и могущее существовать как индивидуальное химическое вещество. Под вторыми подразумевают одно из веществ той совокупности наименьшего числа веществ, из которых данная система может быть построена. Обычно в сложной химической системе масса некоторых компонентов зависит от масс других компонентов. Например, массы компонентов могут быть связаны уравнением химической реакции. Вводя в систему определенное количество веществ, служащих исходными продуктами реакции (независимые компоненты), мы получаем некоторое количество веществ, являющихся продуктами реакции (зависимые компоненты).

Спрашивается, какие компоненты имеются в виду в вышеприведенном выражении химической работы, — все или только независимые компоненты?

Прежде всего, рассмотрим первые два вопроса, а именно докажем, что обобщение основного уравнения термодинамики на процессы, заключающиеся в изменении массы и состава системы, является законным, и попутно докажем, что химический потенциал действительно играет роль обобщенной химической силы, если химический потенциал взять со знаком минус. Для указанной цели мы сначала рассмотрим процесс изменения состояния системы при неизменности масс компонентов, обозначая изменения величин, относящихся к этому процессу, одним штрихом, а затем рассмотрим процесс изменения массы и состава системы при неизменном состоянии, обозначая изменения величин, относящихся к этому процессу, двумя штрихами. Согласно основному уравнению термодинамики, для изменения состояния системы при постоянстве массы и состава системы имеем

$$TdS' = dU' + p dv'_i + \sum P_{\text{физ}} dq. \quad (7.37)$$

Чтобы получить аналогичное уравнение для изменения массы и состава системы, мы будем исходить из выражения полного термодинамического потенциала

$$Z = U - TS + pv = \sum \mu_i m_i. \quad (7.38)$$

Продифференцируем выражение для Z при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Тогда получим

$$dZ'' = dU'' - T dS'' + p dv''. \quad (7.39)$$

С другой стороны, для того же изменения полного термодинамического потенциала мы можем написать и такое выражение:

$$dZ'' = \left(\frac{\partial Z''}{\partial m_1} \right)_{p, T} dm_1 + \left(\frac{\partial Z''}{\partial m_2} \right)_{p, T} dm_2 + \dots = \sum \mu_i dm_i.$$

Из сопоставления этих двух формул находим

$$T dS'' = dU'' + p dv'' - \sum \mu_i dm_i. \quad (7.40)$$

Когда одновременно происходит и изменение состояния системы в смысле изменения таких параметров состояния, как температура, давление и т. п., и наряду с этим изменение массы и состава системы, то суммарные изменения объема, энергии и энтропии соответственно равны:

$$\begin{aligned} dv &= dv' + dv'', \\ dU &= dU' + dU'', \\ dS &= dS' + dS''. \end{aligned}$$

Стало быть, складывая (7.37) и (7.40), мы получаем уравнение (7.36), справедливость которого требовалось доказать.

Таким образом, мы видим, что химический потенциал действительно играет роль обобщенной химической силы, взятой с обратным знаком. Вместе с тем мы видим, что основное уравнение (7.36) действительно является совершенно законным обобщением хорошо известного основного уравнения термодинамики. В (7.36) изменение энтропии dS уже имеет несколько иной смысл, чем в аналогичном уравнении, написанном для изменения состояния системы при постоянстве ее массы и состава. Там dS' есть всегда приращение энтропии, связанное с сообщаемой теплотой. Здесь прирост энтропии может осуществиться как за счет притока теплоты, так и за счет той энтропии dS'' , которую приносят в систему дополняемые массы компонентов.

Точно так же прирост энергии dU здесь уже не означает только то изменение энергии, которое вызывается производимой над системой работой и сообщаемой системе теплотой. В выражение dU наряду с указанным обычным первым членом dU' входит второй член dU'' , который представляет собой внутреннюю энергию, приносимую дополняемыми массами компонентов.

Обратимся теперь к анализу третьего из поставленных выше вопросов, а именно к анализу вопроса, все ли компоненты должны учитываться в выражении для элемента химической работы $\delta A_{\text{хим}} = \sum \mu_i dm_i$, или же знак этой суммы относится только к независимым компонентам. Ответ таков: можно при желании брать одни независимые компоненты (так обычно и поступают), но можно также брать и все компоненты.

Допустим, что мы берем одни независимые компоненты, число которых есть k . Полный термодинамический потенциал может быть записан (7.33)

$$Z = \sum_{i=1}^k \mu_i m_i.$$

Наряду с этим выражением для Z можно воспользоваться и другим выражением, когда в качестве аргументов приняты массы всех вообще n компонентов, а не только одних независимых:

$$Z = \sum_{i=1}^n \mu_i^* m_i^*. \quad (7.41)$$

В этом случае массы компонентов мы обозначаем через m_1^* , m_2^* , ..., m_n^* .

Если суммарная масса системы есть m , то $m = \sum_{i=1}^n m_i^*$, а также $m = \sum_{i=1}^k m_i$.

Понятно, что для какого-либо определенного по своей химической природе компонента, например первого, m_1^* в общем случае не равно m_1 . Например, если в качестве первого компонента в некоторой системе фигурирует кислород, то, рассматривая совокупность одних только независимых компонентов, в величине m_1 мы должны учесть как массу свободного кислорода, так и массу химически связанного кислорода. Если же мы рассматриваем совокупность всех вообще компонентов (без выделения независимых), то в величину m_1^* мы не должны включать массу молекул кислорода, входящих в состав других молекул, так как масса каждого химически индивидуального вещества в этом случае учитывается особо.

Очевидно, что масса каждого из общей совокупности n компонентов является функцией k независимых компонентов:

$$\begin{aligned} m_1^* &= f_1(m_1, m_2, \dots, m_k), \\ m_2^* &= f_2(m_1, m_2, \dots, m_k) \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

Если в два раза увеличить массы всех независимых компонентов, то в два раза увеличится масса всей системы и в два раза увеличится масса каждого из веществ, входящих в систему. Следовательно, m_1^* , m_2^* и т. д. являются однородными функциями m_1, m_2, \dots, m_k , стало быть, величины m_1^* , m_2^* , ..., m_n^* могут быть представлены по теореме Эйлера следующим образом:

$$m_1^* = \frac{\partial m_1^*}{\partial m_1} m_1 + \frac{\partial m_1^*}{\partial m_2} m_2 + \dots, \quad (7.42)$$

$$m_2^* = \frac{\partial m_2^*}{\partial m_1} m_1 + \frac{\partial m_2^*}{\partial m_2} m_2 + \dots,$$

.....

Воспользовавшись этими соотношениями, можно преобразовать одну форму выражения полного термодинамического потенциала в другую. Подставляя (7.42) в (7.41), находим, что

$$Z = \sum_{i=1}^{i=k} \left(\mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_i} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_i} + \mu_3^* \frac{\partial m_3^*}{\partial m_i} + \dots \right) m_i.$$

Это уравнение идентично уравнению (7.33), причем коэффициенты при каждой из масс независимых компонентов (выражения, заключенные в скобки) суть химические потенциалы, взятые по независимым компонентам, т. е. величины, которые мы обозначили через $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$:

$$\mu_1 = \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_1} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_1} + \dots, \tag{7.43}$$

$$\mu_2 = \mu_1^* \frac{\partial m_1^*}{\partial m_2} + \mu_2^* \frac{\partial m_2^*}{\partial m_2} + \dots,$$

.....

Итак, мы видим, что можно пользоваться либо системой одних только независимых компонентов, либо системой всех компонентов; всегда можно произвести пересчет от одной системы к другой.

Дополнительно к трем уже рассмотренным вопросам возникает еще четвертый вопрос: в выражении полного термодинамического потенциала, а также в уравнении для элемента химической работы должны ли мы понимать под величиной m_i массу i -го компонента по всей системе или массу этого компонента в каждой отдельной фазе системы. Иначе говоря, нужно ли в выражении $Z = \sum \mu_i m_i$ производить суммирование последовательно для всех фаз, подразумевая под m_i массу i -го компонента в первой фазе, под m_i массу того же компонента во второй фазе и т. д., или же здесь надлежит понимать под величиной m_i массу компонента системы в целом. Ниже будет доказано, что одинаково допустимы обе трактовки вопроса; в обоих случаях результат суммирования один и тот же.

Легко заметить, что равноправность обоих способов расчета здесь может иметь место только в том случае, если химические потенциалы любого, скажем, i -го компонента во всех фазах одинаковы. Поэтому разрешение упомянутого четвертого вопроса связано с необходимостью рассмотреть фазовое равновесие и доказать одну из самых важных теорем учения о фазовом равновесии, а именно теорему, что при термодинамическом равновесии химический потенциал любого компонента во всех фазах одинаков. Несмотря на то, что доказательство этой теоремы имеется во всех курсах термодинамики, воспроизведем его здесь с целью оттенить некоторые обстоятельства, которые заслуживают особого внимания.

7.15. Фазовое равновесие

Представим себе многофазную систему с каким угодно числом фаз $a^I, a^{II}, a^{III}, \dots$, которые символически изобразим прямоугольниками. При некоторых заданных значениях температуры и давления равновесие такой многофазной системы будет иметь место, когда термодинамический потенциал системы минимален. Но поскольку фиксированы значения температуры и давления (и дело не осложнено наличием внешнего электрического или магнитного поля или влиянием сил поверхностного натяжения), то термодинамическим потенциалом системы является, как известно, полный термодинамический гиббсовский потенциал Z . Следовательно, в